Agilent 7890A GC キャピラリフローテクノロジーを応用した、ポリマーグレードエチレン原料中の微量含酸素化合物および炭化水素不純物の同時分析

アプリケーション

James McCurry

石油化学において、エチレンモノマー中に微量の炭化水素が存在すると、反応触媒および最終製品となる高分子製品の両方に悪影響を及ぼす危険性があります。これらの原料の品質を保証するために、ASTM D6159 のような公定法が制定されています [1]。しかし、炭化水素以外の含酸素化合物など主要汚染物質の分析には、別途異なる分析条件で GC 分析を行う必要があります。これは、品質管理分析ラボにとって、工数およびコストのかかる可能性があることを意味しています。

エチレン中の様々な種類の微量化合物を分析する場合、Agilent 7890A GC は理想的なプラットフォームとしての機能を果たします。以下の内容で卓越した生産性を実現できます。

- キャピラリフロー技術により、2-D Deans スイッチクロマトグラフィーに一回の注入のみで、微量の含酸素化合物および炭化水素の同時分析が可能になります。
- 新しい Aux エレクトロニックニューマティックコントロール (EPC) モジュールを使用することで、多点検量線用の標準ガスサンプルの調製を自動化することが可能となりました。
- 強極性含酸素化合物が HP-PLOT Al_2O_3 カラムに導入されないように設定することで、高感度で高価な Al_2O_3 PLOT カラムを保護することができます。

キャピラリフローテクノロジーによる 2-D GC を用いた ASTM D6159 メソッドの高機能化

ASTM メソッド D6159 ではメチルシリコンカラムを Al_2O_3 PLOT カラムに直列に接続し、エチレン中の軽質炭化水素を分離します。メチルシリコンカラムは軽質炭化水素に対し選択性が不十分であり、また Al_2O_3 カラムは含酸素化合物を吸着しカラムに劣化を引き起こすため、このカラムでは極性含酸素化合物を分析することができません。HP INNOWax などのワックスタイプの液相は、2-D GC を使用すれば、軽質炭化水素から極性化合物を容易に分離することができます [2]。軽質炭化水素がホールドアップ容量近くに溶出する間、Al_2O_3 カラムの前段に接続されたワックスカラムが極性化合物を保持します。そのため、Deans スイッチがカラム間に設置されている場合、含酸素化合物がワックスカラムに保持される一方、炭化水素はワックスカラムから Al_2O_3 カラムへとハートカットすることが可能性になります。Agilent 7890A Deans スイッチシステムの最適化された温度性能およびニューマティック性能は、優れたキャピラリフローテクノロジーの結果をもたらしました。これにより、最適なハートカット 2-D GC (図 1) に必要な高レベルのリテンションタイム精度と狭いピーク形状をもたらすことができます。

ハイライト

- Agilent 7890A GC キャピラリフローテクノロジーは、エレクトロニックニューマティックコントロール (EPC) と組み合わすことにより、エチレン中の微量不純物の分析において高い生産性と優れた柔軟性を提供します。
- 複数の Aux EPC チャンネルにより、微量不純物の濃度に対するガスキャリブレーション用標準ガス試料を自動で作成する能力を有しています。
- 2-D GC Deans スイッチを使用して ASTM D6159 メソッドを高機能化することで、一回の注入で微量の含酸素化合物および炭化水素を測定することができます。

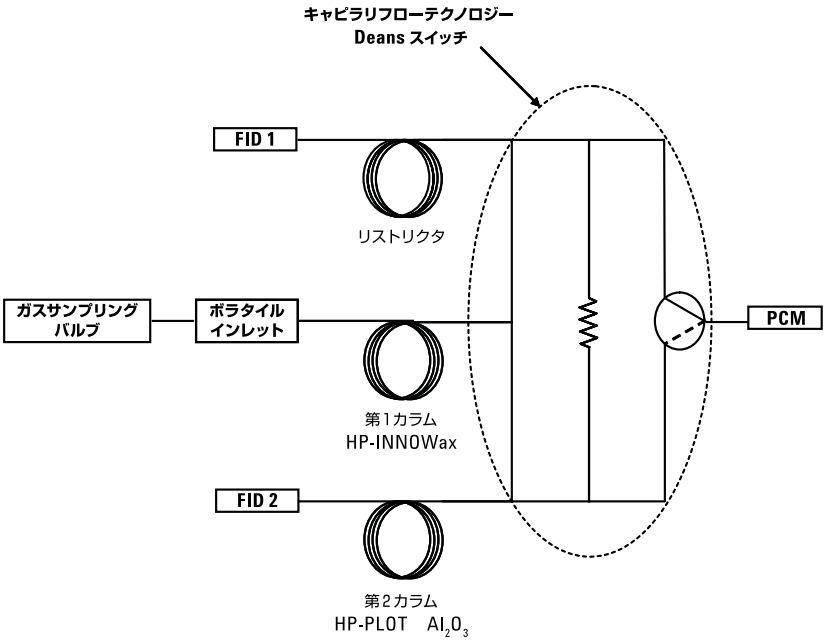

図 1　エチレン中の微量含酸素化合物および炭化水素 2-D GC 分析用 Agilent 7890A のコンフィグレーション

高機能化された ASTM D6159 メソッドの分析条件

第 1 カラム:	HP-INNOWax、30 m × 内径 0.32 mm × 膜圧 0.5 µm (19091N-213)
第 1 カラム流量:	ヘリウム、 2.5 mL/min
第 2 カラム:	HP-PLOT Al_2O_3 "M"、30 m × 内径 0.53 mm × 15 µm (19095P-M23)
第 2 カラム流量:	ヘリウム、 6 mL/min
オーブン温度プログラム:	40 ℃ (6 分間) → 4 ℃/min → 125 ℃
ボラタイルインレット条件:	150 ℃、5:1 スプリット比
サンプルループ:	65 ℃、 250 µL
検出器温度:	250 ℃
キャピラリフローテクノロジー Deans スイッチカットタイム:	2.3 ～ 4.5 分

微量濃度キャリブレーション標準試料の自動調製

Agilent 7890A GC のもう 1 つの卓越した特徴は、EPC の拡張機能です。これら Aux EPC の追加チャンネルは、ppmV レベルの濃度のキャリブレーション用ガス標準試料を自動調製が可能な動的混合システムハードウェアに使用されます。この自動調製方法の詳細は、様々なガスマトリックス中の微量硫黄化合物の自動調製にについてのアプリケーション [3] で説明しています。

結果

図 2 に、工業グレードのエチレンサンプル中のメタノールおよび炭素数 C1 ～ C4 炭化水素の 2-D GC 分析結果を示します。HP-INNOWax カラムでは炭化水素類は重なり、1 本のピークとなりますが、極性の強いメタノールは炭化水素類と分離できます。Deans スイッチにより、炭化水素は Agilent HP-PLOT Al_2O_3 カラムに導入され、このカラムで炭素数 C1 ～ C4 の炭化水素は容易に分離することができます。このカラムは、アセチレンに対しても優れたピーク形状とピーク強度を維持しながら、大容量のエチレンのピークからの微量炭化水素の優れた分離能を示すすることも確認できます。HP-INNOWax カラムは極性含酸素化合物 (水、アルコール) に敏感な Al_2O_3 固定相の劣化を防ぐことが可能なため、この Al_2O_3 カラムの性能は多数の注入に対しても性能を維持することが可能です。表 1 は、約 2 ppmV の微量成分を含むサンプルに対するメソッドで分析を行ったときの非常に優れた精度を示します。

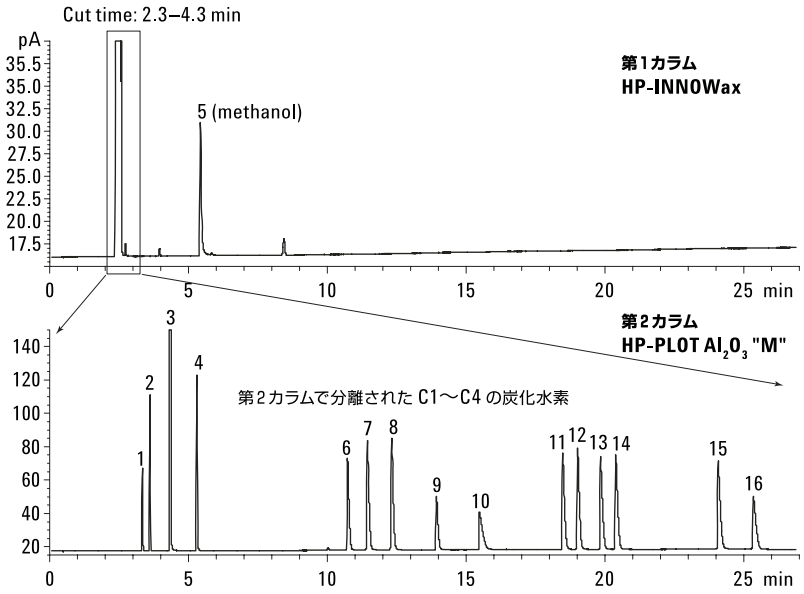

図 2　　エチレン中の 100 ppmV 濃度の含酸素化合物および炭化水素不純物を分離するために使用されたキャピラリフローテクノロジー Deans スイッチ

表 1　　エチレン中不純物の 2-D GC 分析のメソッド精度

ピーク No.	成分名	平均 (ppmV)*	標準偏差 *	相対偏差 *
1	メタン	2.1	0.011	0.5
2	エタン	21.5	0.049	0.2
3	エチレン	残り	残り	残り
4	プロパン	2.1	0.062	3.0
5	メタノール	2.1	0.081	3.8
6	プロピレン	2.1	0.023	1.1
7	イソブタン	2.1	0.015	0.7
8	n- ブタン	2.0	0.011	0.5
9	プロパジエン	2.1	0.025	1.2
10	アセチレン	1.9	0.036	1.9
11	トランス -2- ブテン	2.1	0.011	0.5
12	1- ブテン	2.0	0.013	0.7
13	イソブチレン	2.1	0.016	0.8
14	シス -2- ブテン	2.1	0.017	0.8
15	1,3- ブタジエン	2.1	0.018	0.9
16	メチルアセチレン	2.0	0.015	0.7

* サンプル分析 20 回

参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03, “etroleum Products and Lubricants (III), D5303 - D6553,” ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. J. D. McCurry, “Fast Determination of Denatured Fuel Ethanol Purity by Two-Dimensional Gas Chromatography,” Agilent Technologies publication 5988-9460EN, April 2003.
3. R. L. Firor and B. D. Quimby, “Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph:Low Sulfur Detection,” Agilent Technologies publication 5988-2465EN, April 2001.

James McCurry は Agilent Technologies (デラウェア州ウィルミントン) を拠点にするシニアアプリケーションケミストです。

詳細情報

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社 Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
January 5, 2007
5989-6082JAJP

Agilent Technologies